

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

*Control by Japanese  
examiner against  
Ch. 15-119*

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-280012

(43)Date of publication of application : 04.10.1994

(51)Int.Cl.

C23C 14/48  
C03B 11/00

(21)Application number : 05-091927

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 29.03.1993

(72)Inventor : TANIGUCHI YASUSHI

## (54) PRODUCTION OF CARBON COATING FILM

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a production method of a carbon coating film by which a base body can be stably made to irradiated with high energy carbon ion beams and, thereby, a carbon coating film having excellent adhesive strength to the base body is formed.

**CONSTITUTION:** In the production process of a carbon film with a carbon ion beam, prior to formation of the carbon film, the plasma chamber where the carbon plasma is to be produced is subjected to ashing with oxygen plasma. Thereby, the base body is stably irradiated with a high-energy carbon ion beam and a carbon film having excellent adhesive strength to the base body can be formed. By this method, the obtd. carbon film has excellent adhesive strength to a base body while it maintains excellent characteristics such as high hardness, high wear resistance and no permeability to gas or water.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(書誌+要約+請求の範囲)

---

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)  
(12)【公報種別】公開特許公報(A)  
(11)【公開番号】特開平6-280012  
(43)【公開日】平成6年(1994)10月4日  
(54)【発明の名称】炭素被膜の製造方法  
(51)【国際特許分類第5版】

C23C 14/48  
C03B 11/00

B 9046-4K  
M

【審査請求】未請求

【請求項の数】1

【出願形態】FD

【全頁数】6

(21)【出願番号】特願平5-91927

(22)【出願日】平成5年(1993)3月29日

(71)【出願人】

【識別番号】000001007

【氏名又は名称】キヤノン株式会社

【住所又は居所】東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)【発明者】

【氏名】谷口 靖

【住所又は居所】東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】山下 穰平

---

(57)【要約】

【目的】本発明の目的は、高エネルギーの炭素イオンビームを安定的に基体に照射することができ、従って基体に対して優れた付着強度を有する炭素被膜を形成することができる炭素被膜の製造方法を提供することにある。

【構成】本発明は、炭素イオンビームにより炭素被膜を製造する方法において、炭素被膜の形成に先立ち予め炭素プラズマが形成されるプラズマ室を酸素プラズマでアッシングすることによる炭素被膜の製造方法である。

【効果】本発明は、高エネルギーの炭素イオンビームを安定的に基体に照射することができ、従って基体に対して優れた付着強度を有する炭素被膜を形成することを可能にする。すなわち、本発明の製造方法により形成した炭素膜は、高硬度、耐摩耗性、ガスや水分の非透過性などの優れた特性を維持しつつ、基体との密着性にも優れたものとなる。

---

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素イオンビームにより炭素被膜を製造する方法において、炭素被膜の形成に先立ち予め炭素プラズマが形成されるプラズマ室を酸素プラズマでアッシングすることを特徴とする炭素被膜の製造方法。

## 詳細な説明

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、磁気ディスク、光磁気ディスク、磁気ヘッド、レンズ金型等の表面保護膜などに有用な、高硬度、高付着強度、耐摩耗性、潤滑性に優れた炭素被膜を製造する方法に関するものである。

#### 【0002】

【従来の技術】従来より、磁気ディスク、光磁気ディスクや磁気ヘッドは、磁気ディスク装置や光磁気ディスク装置としてコンピュータ端末の情報記憶装置などに利用されている。磁気ディスクは、例えば、アルミニウム金属板やプラスチック等の基体上に、フェライト、鉄、コバルト、ニッケルまたはこれらの化合物、ネオジム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム等の希土類金属またはそれらの合金の磁性体をスパッタ法や塗布法によって形成する等の方法で作製されている。磁気ディスク装置においては、使用の際に磁気ディスクの回転停止を繰り返すので、磁気ヘッドと磁気ディスクは相互に接触摩耗が繰り返されることになる。この接触摩耗により磁気ディスクの磁気記録層(磁気記録媒体)が傷ついてしまい、記録エラーが生じる場合がある。また、磁気記録層及び光磁気記録層は、双方ともに環境に影響され、腐食しやすいものである。

【0003】そこで通常は、このような損傷や腐食を防止すべく磁気(光磁気)記録層上に保護被膜が形成されている。この保護被膜としては、二酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )等の酸化物またはカーボン膜などが用いられている。この $\text{SiO}_2$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ の保護被膜は、スパッタリング法や真空蒸着法で形成できる。またカーボン膜は、プラズマCVD法、イオンビーム蒸着法、スパッタリング法により形成できる。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上述の保護被膜のうち特にカーボン膜は、高硬度で摩擦係数が小さく、ガスや水分の非透過性に優れている。このカーボン膜は、主に炭素と水素を主成分とするアモルファスの膜である。カーボン膜を基体に密着性良く形成する方法として高エネルギーの炭素イオンビームを用いる方法がある。しかしながら、高エネルギーの炭素イオンビームを安定的に得ることは必ずしも容易でないという問題があった。すなわち、従来の被膜の製造方法では、安定的に高エネルギーの炭素イオンビームを得ることができないことから、安定な膜質とならず付着強度の劣化や磁気記録層が腐食する場合があった。

【0005】本発明の目的は、高エネルギーの炭素イオンビームを安定的に形成することにより、炭素と水素を主成分とする炭素膜が有する高硬度、耐摩耗性などの優れた特性を維持しつつ、基体に対して優れた付着強度を有する炭素被膜を製造できる方法を提供することにある。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、高エネルギーの炭素イオンビームを形成する前に、炭素プラズマを形成するプラズマ室内を酸素プラズマによりアッシングすることが非常に有効であることを見だし本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、炭素イオンビームにより炭素被膜を製造する方法において、炭素被膜の形成に先立ち予め炭素プラズマが形成されるプラズマ室を酸素プラズマでアッシングすることを特徴とする炭素被膜の製造方法である。

【0007】従来より、炭素と水素を主成分とする炭素膜としては、ダイヤモンド状炭素膜(以下DLC膜)、水素化アモルファス炭素膜(以下a-C:H膜)等が知られている。これらは、膜中に水素を数+atom%含有するものであり、水素含有率により膜の性質も大きく異なる。例えば、水素を50atom%以上含有するa-C:H膜は、光学バンドギャップが大きく透明であるが、膜硬度が比較的低く内部応力も比較的小さいポリマーライクな炭素膜である。一方、水素を15~35atom%含むa-C:H膜は、硬度がビッカース硬度で2000~4000kg/mm<sup>2</sup>と非常に硬く、摩擦係数も0.2以下と滑らかであるが、内部応力が圧縮応力で約 $10^{10}$ dyn/cm<sup>2</sup>と大きい炭素膜である。このように大きな内部応力は、膜構造(炭素と水素の結合状態)に起因しており、被膜と基体の付着強度に悪影響を及ぼしているものと考えられる。磁気ディスク、光磁気ディスク、磁気ヘッド、レンズ金型等の保護被膜として用いられるのは、水素を15~35atom%含有するa-C:H膜やDLC膜である。

【0008】一方、本発明に係る高エネルギーの炭素イオンビームを用いることにより、前述のa-C:H膜やDLC膜を高付着強度で基体に形成することができる。この方法で炭素膜を形成すると、基体材料とのミキシング(原子混合)が基体表面で行われるために炭素膜と基体の密着性が良好であると考えられる。ミキシング状態は、炭素原子濃度が基体表面(界面)から炭素膜表面に向かって増大しているのに対し、基体を構成する原子濃度が基体表面(界面)から膜表面に向かって減少している。この状態を模式的に表し

たものが図1である。図中横軸は、表面から基体に向かう深さを表しており、深さ0の位置が膜表面である。一方、縦軸は原子濃度を表している。特に表面の炭素原子濃度が十分に高いほど炭素膜としての特徴が発揮される。また、ミキシングにより高付着強度が得られるため、炭素膜の膜厚は薄くても十分効果が得られ、 $50\text{Å} \sim 1\mu\text{m}$ 程度が好適である。

【0009】以下、本発明の製造方法を工程に沿って詳細に説明する。

【0010】本発明の方法において用いられる基体は、金属、セラミックス、有機樹脂など、従来より炭素膜で被覆されて用いられる各種部材が使用可能であり、本発明において特に限定はない。なお、イオンビームを照射して膜を形成するため、基体としては導電性を有するものが適している。

【0011】膜を基体上に形成する方法としては、イオンビーム蒸着法、イオンビーム・ミキシング法、イオン注入法などがある。使用する原料ガスとしては、含炭素ガスであるメタン、エタン、プロパン、エチレン、ベンゼン、アセチレン等の炭化水素；塩化メチレン、四塩化炭素、クロロホルム、トリクロルエタン等のハロゲン化炭化水素；メチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類； $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$ 等のケトン類； $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 等のガス、及びこれらのガスに $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ar}$ 等のガスを混合したものが挙げられる。

【0012】ここで炭素イオンビームを用いたミキシング層の形成について説明する。

【0013】炭素イオンビームをカウフマン型イオン源により生成する場合を例にとって説明する。図2は代表的なカウフマン型イオン源の模式図を示す。図中1は、磁場発生用コイル、2はフィラメント、3はガス導入系、4はアノード、5はイオンビーム引き出し電極、6はイオンビーム、7は基体、8は基板ホルダー、9はイオン化室（プラズマ室）である。ガス導入系より前述の原料ガス、例えば $\text{CH}_4$ と $\text{H}_2$ をイオン化室に導入しプラズマを形成した後、引き出し電極に電圧を印加してイオンビームを引き出し基体に照射する。このとき引き出し電極に印加する電圧を数kV以上にするにより、数keV以上の高エネルギーのイオンビームを得ることができる。高エネルギーのイオンを照射するとイオンの注入効果が大きくなりミキシング層が容易に形成される。すなわち、数keV以上のCイオンを基体に照射すると、その表面はスパッタリングされ、照射イオンは注入効果により基体表面に侵入する。侵入したイオンは基体原子と衝突し、エネルギーを失って静止する。この結果、炭素原子と基体原子からなるミキシング層が形成される。

【0014】このように高エネルギーのイオンビームを引き出すとき、プラズマを形成するイオン化室（プラズマ室）内の壁面に炭素が付着し、引き出しグリッド部の絶縁状態を劣化したり、マイクロ波などの電磁波によりプラズマを生成する場合には電磁波の伝播を疎外することにより、安定なプラズマ状態を維持できなかったり高エネルギーのイオンビームを得ることが困難となる。この問題を解決するために、炭素プラズマを生成するに先立ちプラズマ室内に酸素ガスを導入し、酸素プラズマを生成する。この酸素プラズマによりプラズマ室の壁面や電極部に付着している炭素をアッシング除去する。

【0015】本発明は、炭素イオンビーム形成するためのプラズマ室内を予め酸素プラズマによりアッシングすることにより、高エネルギーの炭素イオンビームを安定的に基体に照射することが可能となり、基体に対して優れた付着強度を有する炭素被膜を形成する製造方法を実現するものである。

【0016】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【0017】（実施例1）まず、図3に示すECRイオン源を設置したイオンビーム被膜装置を用い、以下の様にして基体上に炭素と水素を主成分とする炭素膜のミキシング層を形成した。

【0018】図3に示す成膜装置は、空洞共振器タイプのプラズマ室10、ガス導入系11、マイクロ波導入窓12、マイクロ波導波管13、電磁石14を備える装置であり、これにCo-Ni-P系の記録層が形成されたAl基体15を基板ホルダー16に設置した。この後、内部を $1 \times 10^{-7}\text{Torr}$ まで排気した。次に、ガス導入系11より $\text{O}_2$  : 30sccmを導入し、ガス圧を $1 \times 10^{-4}\text{Torr}$ とした後、2.45GHzのマイクロ波をマイクロ波導波管13より700Wのパワーでマイクロ波導入窓12より導入した。このとき、プラズマ室10の外部より電磁石14により、磁場を印加してプラズマ室内に $\text{O}_2$ のECRプラズマを生成し、30分間プラズマ室内をアッシングした。磁場の強度は、マイクロ波導入窓12の入り口で1500Gauss、引き出し電極17から50mmマイクロ波導入窓側の位置で875GaussのECR条件とした。この $\text{O}_2$ プラズマ・アッシングによりプラズマ室の壁面やマイクロ波導入窓、引き出し電極部に付着していた炭素膜は完全に除去されていた。 $\text{O}_2$ プラズマ・アッシングに引き続き、ガス導入系より $\text{CH}_4$  : 16sccm、 $\text{H}_2$  : 30sccm導入し、ガス圧を $3.5 \times 10^{-4}\text{Torr}$ とした後、2.45GHzのマイクロ波をマイクロ波導波管より900Wのパワーでマイクロ波導入窓より導入し、ECRプラズマを形成した。この時の外部磁場は、 $\text{O}_2$ プラズマ・アッシングと同条件とした。次に、

引き出し電極17に10kVの電圧を印加して基体15に照射して膜厚1000Åの炭素膜を形成した。このとき基体上におけるイオン電流密度は $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ であった。ここで同条件でSiウェハー上に形成した炭素膜について水素含有量、膜硬度、摩擦係数を評価したところ、水素含有量(ERDA(Elastic Recoil Detection Analysis)により評価)は約15atom%であり、膜硬度(微小薄膜硬度計により評価)は3000kg/mm<sup>2</sup>であり、摩擦係数(直径5mmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC合金球とのピンオンディスク方式で測定)は0.1であった。

【0019】本実施例で得た磁気ディスクは保護被膜の密着性に優れており、TiC製ボールとのピンオンディスクによる耐摩耗試験において、乾燥空气中10万回の回転を行っても膜の剥離や傷の発生が見られず、摩擦係数も0.1以下であった。

【0020】(実施例2)まず、図4に模式的に示すイオンビーム蒸着装置を用い、以下の様にして基体上に炭素と水素を主成分とする膜を形成した。

【0021】図4に示すイオンビーム蒸着装置は、真空槽18、イオンビーム源19、イオン化室20、ガス導入系21、イオンビーム引き出し電極22、基体23、基板ホルダー24、排気系25からなる。これに、GdTbFeCo(RE-TM合金)の記録層が形成されたガラス基体23を設置した。この後、真空槽内を $1 \times 10^{-7}$ Torrまで排気した。次に、ガス導入系21よりO<sub>2</sub>:15sccmを導入し、ガス圧を $2 \times 10^{-4}$ Torrとした後、イオン化室内に酸素プラズマを30分間生成し、イオン化室内をアッシングした。引き続き、ガス導入系21よりC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>:10sccm、H<sub>2</sub>:10sccm導入し、ガス圧を $3 \times 10^{-4}$ Torrとしてプラズマ室内にプラズマを生成した。

引き出し電極22に7kVの電圧を印加してイオンビームを引き出し基体に照射して膜厚700Åの炭素膜を形成した。

【0022】本実施例で得られた磁気ディスクは保護被膜の密着性に優れており、実施例1と同様の良好な性能が得られた。

【0023】(実施例3)WC(84%)—TiC(8%)—TaC(8%)からなる焼結体をガラスモールド用の型形状に加工した型を基体とし、この成形面にイオンプレーティング法でTiを2000Å形成した後、TiNを1.8μm形成した。この型を実施例1と同様の装置に設置した後、実施例1と同様にしてプラズマ室内を酸素プラズマでアッシングした。引き続き、実施例1と同条件で基体上に炭素膜を400Å形成した。この型を用いて、図5に示す成形機を用いてクラウン系ガラスSK12(軟化点Sp=672°C、ガラス転移点Tg=550°C)を1000回成形した。なお図5は成形機の模式図で、図中102は成形装置、104は取入れ用置換室であり、106は成形室であり、108は蒸着室であり、110は取り出し用置換室である。112、114、116はゲートバルブであり、118はレールであり、120は該レール上を矢印A方向に搬送せしめられるパレットである。124、138、140、150はシリンダであり、126、152はバルブである。128は成形室106内においてレール118に沿って配列されているヒータである。

【0024】成形室106内はパレット搬送方向に沿って順に加熱ゾーン106-1、プレスゾーン106-2および徐冷ゾーン106-3とされている。プレスゾーン106-2において、上記シリンダ138のロッド134の下端には成形用上型部材130が固定されており、上記シリンダ140のロッド136の上端には成形用下型部材132が固定されている。これら上型部材130及び下型部材132は本発明により製作した型部材である。蒸着室108内においては、蒸着物質146を収容した容器142及び該容器を加熱するためのヒータ144が配置されている。

【0025】クラウン系ガラスSK12(軟化点Sp=672°C、ガラス転移点Tg=550°C)を所定の形状および寸法に粗加工して成形のためのブランクを得た。ガラスブランクをパレット120に設置し、取入れ置換室104内の120-1の位置へ入れ、該位置のパレットをシリンダ124のロッド122によりA方向に押してゲートバルブ112を越えて成形室106内の120-2の位置へと搬送し、以下同様に所定のタイミングで順次新たに取入れ置換室104内にパレットを成形室106内で120-2→…→120-8の位置へと順次搬送した。この間に、加熱ゾーン106-1ではガラスブランクをヒータ128により徐々に加熱し120-4の位置で軟化点以上とした上で、プレスゾーン106-2へと搬送し、ここでシリンダ138、140を作動させて上型部材130及び下型部材132により200kg/cm<sup>2</sup>の圧力でプレス温度620°Cで一分間プレスし、その後加圧力を解除しガラス転移点以下まで冷却し、その後シリンダ138、140を作動させて上型部材130及び下型部材132をガラス成形品から離型した。該プレスに際しては上記パレットが成形用胴型部材として利用された。しかる後に、徐冷ゾーン106-3ではガラス成形品を徐々に冷却した。なお、成形室106内には不活性ガスを充満させた。成形室106内において120-8の位置に到達したパレットを、次の搬送ではゲートバルブ114を越えて蒸着室108内の120-9の位置へと搬送した。通常、ここで真空蒸着を行うのであるが本実施例では該蒸着を行わなかった。そして、次の搬送ではゲートバルブ116を越えて

取り出し置換室110内の120-10の位置へと搬送した。そして、次の搬送時にはシリンダ150を作動させてロッド148によりガラス成形品を成形装置102外へと取り出した。

【0026】以上の様なプレス成形を行った結果、型の成形面及び光学素子の表面粗さ、並びに型と成形された光学素子との離型性は良好であった。特に、型の成形面について光学顕微鏡、走査電子顕微鏡(SEM)で観測しても膜剥離、傷、クラック等の欠陥やガラス成分との反応析出物、ガラスの融着は見られなかった。

【0027】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の方法においては、炭素イオンビーム形成するためのプラズマ室内を予め酸素プラズマによりアッシングすることにより、高エネルギーの炭素イオンビームを安定的に基体に照射することが可能となり、基体に対して優れた付着強度を有する炭素被膜を形成することができる。すなわち本発明の製造方法により形成した炭素膜は、高硬度、耐摩耗性、ガスや水分の非透過性などの優れた特性を維持しつつ、基体との密着性にも優れたものとなる。例えば、磁気ヘッドや磁気ディスク等における表面保護被膜の剥離や磁気記録媒体層等の腐食を良好に防止することができる。

## 図の説明

### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における炭素膜の原子混合状態を示す模式図である。

【図2】本発明で用いるカウフマン型イオン源を示す模式図である。

【図3】本発明の実施例で用いるECRイオン源を備えたイオンビーム成膜装置を示す概略図である。

【図4】本発明の実施例で用いるIBD装置を示す概略図である。

【図5】本発明の実施例における光学素子成形用型を使用するレンズの成形装置を示す断面図で、連続成形タイプである。

### 【符号の説明】

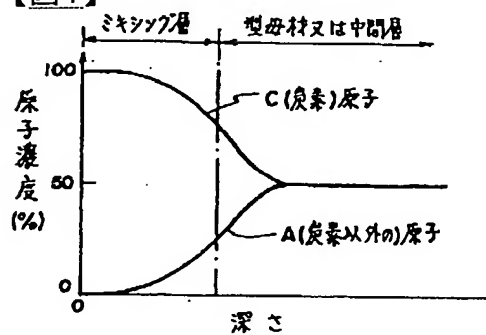
- 1 磁場発生用コイル
- 2 フィラメント
- 3 ガス導入系
- 4 アノード
- 5 イオンビーム引き出し電極
- 6 イオンビーム
- 7 基体
- 8 基板ホルダー
- 9 イオン化(プラズマ)室
- 10 プラズマ室
- 11 ガス導入系
- 12 マイクロ波の導入窓
- 13 マイクロ波の導波管
- 14 外部磁場
- 15 基体
- 16 基板ホルダー
- 17 イオンビーム引き出し電極
- 18 真空槽
- 19 イオンビーム源
- 20 イオン化(プラズマ)室
- 21 ガス導入系
- 22 イオンビーム引き出し電極
- 23 基体
- 24 基板ホルダー
- 25 排気系
- 102 成形装置
- 104 取入れ用置換室
- 106 成形室
- 108 蒸着室
- 110 取り出し用置換室
- 112 ゲートバルブ
- 114 ゲートバルブ
- 116 ゲートバルブ
- 118 レール
- 120 パレット
- 122 ロッド
- 124 シリンダ
- 126 バルブ
- 128 ヒータ
- 130 上型
- 132 下型
- 134 ロッド
- 136 ロッド
- 138 シリンダ
- 140 シリンダ



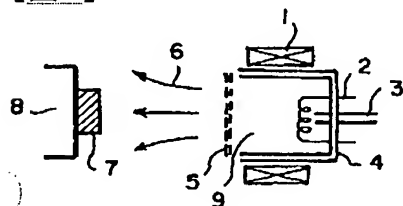
142 容器  
144 ヒーター  
146 蒸着物質  
148 ロッド  
150 シリンダ  
152 バルブ

図面

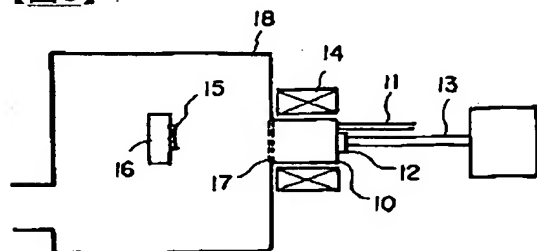
【図1】



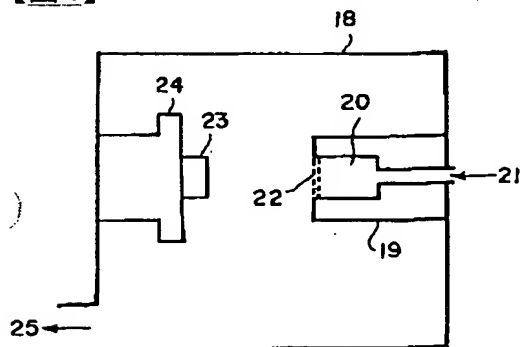
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

